

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-081240
(43)Date of publication of application : 27.03.2001

(51)Int.Cl. C08L 21/00

(21)Application number : 11-262705 (71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 16.09.1999 (72)Inventor : CHINO KEISUKE
IGAWA KATSUHIRO

(54) THERMOREVERSIBLY CROSSLINKABLE ELASTOMER AND ITS COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an elastomer exhibiting rubber elasticity at ordinary temperatures, getting flowable when heated to a certain temperature or higher, rapidly forming a crosslinked structure in a cooling process after molded and capable of repeating dissociation and formation of the crosslinked structure by applying a specific thermoreversible reaction to a crosslinking agent.

SOLUTION: As thermoreversible reactions available for a crosslinking reaction, there can be cited a reaction of an acid anhydride group with a hydroxyl group, a reaction of a carboxylic group with a vinyl ether group, a reaction of a halogenated alkyl group with a tertiary amino group, a reaction of an isocyanate group with a phenolic hydroxyl group, a reaction of an azlactone group with a phenolic hydroxyl group, a dimerization reaction of a nitroso group, and the like. As manufacturing methods of a thermoreversibly crosslinkable elastomer, there can be employed, for example, a solution mixing method and a dry blending method. In the solution mixing method, a crosslinking reaction is effected in a solvent and then the solvent is distilled out to give the elastomer. In the dry blending method, a crosslinking reaction is effected by mixing in a kneader, or the like, without using a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-81240

(P 2 0 0 1 - 8 1 2 4 0 A)

(43) 公開日 平成13年 3 月27日 (2001. 3. 27)

(51) Int. Cl. ⁷

C08L 21/00

識別記号

F I

C08L 21/00

テマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願平11-262705

(22) 出願日 平成11年 9 月16日 (1999. 9. 16)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋 5 丁目36番11号

(72) 発明者 知野 圭介

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 井川 勝弘

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望稔 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可逆架橋性エラストマーおよびその組成物

(57) 【要約】

【課題】 温度変化により架橋構造の解離と形成を可逆的に繰り返し起こすことができ、リサイクルが容易な熱可逆架橋性エラストマーおよびその組成物の提供。

【解決手段】 酸無水物基と水酸基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマーおよびその組成物等。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】酸無水物基と水酸基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマー。

【請求項 2】カルボキシル基とビニルエーテル基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマー。

【請求項 3】ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマー。

【請求項 4】イソシアネート基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマー。

【請求項 5】アズラクトン基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマー。

【請求項 6】ニトロソ基の二量化反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマー。

【請求項 7】請求項 1～6 に記載の熱可逆架橋性エラストマーを少なくとも 1 つ含有する熱可逆架橋性エラストマー組成物。

【請求項 8】更に、前記熱可逆架橋性エラストマー以外のエラストマーを含有する請求項 7 に記載の熱可逆架橋性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度変化により架橋構造の解離と形成を可逆的に起こしうる熱可逆架橋性エラストマーおよびその組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】以前から、エラストマーのリサイクル性、省エネルギー性、加工性、各種物性等の向上について、様々な検討が行われてきた。熱可塑性エラストマーは、高分子物質と加硫剤とが共有結合した安定な三次元網目構造を有する従来の加硫ゴムに対して、物理的架橋を利用するものであり、予備成形などを含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様に加熱溶解により容易に成形加工することができる点で、従来のエラストマーに比べて、リサイクル性、省エネルギー性、加工性の向上が図られたものである。

【0003】このような熱可塑性エラストマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み、常温では微結晶樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たす拘束相（ハードセグメント）となつて、ゴム成分（ソフトセグメント）の塑性変形を阻止し、温度上昇により樹脂成分の軟化あるいは融解により塑性変形するものが知られている。上記のような樹脂成分とゴム成分とを含む熱可塑性エラストマーとしては、具体的にはスチレン・ブタジエンブロック共重合体、イソプレンマルチブロック共重合体などのブロック共重合体、およびポリプロピレンとエチレン・プロピレン・ジエン共重合体（EPDM）との樹脂／ゴムブレンド物などが知られている。さらに上記のような樹脂／ゴムブレンド物中のゴム成分

（EPDM）を過酸化物などで架橋したものも知られている。

【0004】上記のような公知の熱可塑性エラストマーでは、拘束相を形成するために樹脂成分を含ませており、従来の加硫ゴムに比べるとゴム弾性が低下することは否めない。このためもし、拘束相を形成するための樹脂成分を含まなくても、温度変化により可逆的に流動性を獲得するエラストマー、即ち、常温では架橋しているが、加熱により脱架橋し流動性を持ち、この転換を可逆的に一定回数以上行うことができるエラストマーが出現すれば、従来必要とされていた混練り、予備成形、加硫などの煩雑な工程を行わなくても、簡便な加熱成形加工によりゴム弾性体を得ることができ、その産業上の利用価値は極めて高い。また、そのようなエラストマーは、リサイクル性の点からも、極めて好ましい。

【0005】ところで、熱可塑性樹脂の改質方法として、種々の結合反応を利用することが知られている。例えば、特開平 6 - 5 7 0 6 2 号公報には、不飽和カルボン酸無水物をグラフトした変性ポリオレフィンと多価アルコールからなる組成物が提案されており、その組成物は、熔融成形性に優れ、リサイクルして使用することができる旨記載されている。特開平 1 1 - 1 0 6 5 7 8 号公報にも同様の組成物が記載されている。

【0006】また、特開昭 6 0 - 1 7 9 4 7 9 号公報には、ジビニルエーテルと、オレフィンとエチレン不飽和モノカルボン酸の共重合により製造されるコポリマーとを反応させることにより得られる接着剤組成物が提案されており、架橋の熱可逆性により接着剤組成物の接着性がより向上する旨記載されている。

【0007】また、特開平 1 1 - 3 5 6 7 5 号公報には、アルケニルエーテル基を含有する化合物とカルボキシル基を含有する化合物を特定触媒下で、付加反応させて得られる樹脂が提案されており、その樹脂は、高物性が得られ、リサイクル性に優れる旨記載されている。

【0008】その他には、イソシアネートとフェノールの反応を利用した樹脂（Bayer, Angew. Chem., 59A, 257 (1947) および Polym. Prep., 30 (1), 287 (1989)）、アズラクトンとフェノールの反応を利用した樹脂（Macromolecules, 24, 6809 (1991)）、ニトロソ二量体形成反応を利用した樹脂（米国特許第 4, 168, 882 号明細書）が知られている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述したように、樹脂ポリマーにおける可逆反応による架橋形成は従来技術として知られているが、エラストマーにおいてはこのような技術思想がない。従って、上述の各反応を架橋に利用し、実用面で使用しうるようなエラストマーは知られていない。本発明は、温度変化により架橋構造の解離と形成を可逆的に繰り返し起こすことができ、リサ

イクルが容易な熱可逆架橋性エラストマーおよびその組成物を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、酸無水物基と水酸基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマーを提供する。

【0011】また、本発明は、カルボキシル基とビニルエーテル基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマーを提供する。

【0012】また、本発明は、ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマーを提供する。

【0013】また、本発明は、イソシアネート基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマーを提供する。

【0014】また、本発明は、アズラクトン基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマーを提供する。

【0015】また、本発明は、ニトロソ基の二量化反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマーを提供する。

【0016】また、本発明は、前記熱可逆架橋性エラストマーを少なくとも1つ含有する熱可逆架橋性エラストマー組成物を提供する。

【0017】また、本発明は、更に、前記熱可逆架橋性エラストマー以外のエラストマーを含有する前記熱可逆架橋性エラストマー組成物を提供する。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。初めに、本発明の熱可逆架橋性エラストマーについて説明する。本発明の熱可逆架橋性エラストマーは、特定の熱可逆反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマーである。ここで、特定の熱可逆反応とは、本発明の第一の態様においては、酸無水物基と水酸基とのエステル形成反応であり、本発明の第二の態様においては、カルボキシル基とビニルエーテル基とのヘミアセタールエステル形成反応であり、本発明の第三の態様においては、ハロゲン化アルキル基と第三級アミンとのアイオネン形成反応であり、本発明の第四の態様においては、フェノール性水酸基とイソシアネート基とのウレタン形成反応であり、本発明の第五の態様においては、アズラクトン基とフェノール性水酸基との反応であり、本発明の第六の態様においては、2つのニトロソ基によるニトロソ二量体形成反応である。これらの反応は、いずれもある反応部位と別の反応部位との間の結合反応であり、加熱により結合を解離し、冷却により再び結合を形成するという点で共通する。以下、本発明の第一から第六の態様について、これらの熱可逆反応を反応部位Aと反応部位Bとの熱可逆反応に一般化して、説明する。

【0019】本発明の熱可逆架橋性エラストマーは、反

応部位AとBとの反応を架橋反応に利用したものであり、常温では架橋が形成されており、これを一定温度以上に加熱すると架橋が解離し、その後冷却すると再び架橋を形成する。本発明の熱可逆架橋性エラストマーは、次のいずれかの態様をとる。

①反応部位AとBとの両方またはいずれか一方を有するエラストマーであって、反応部位AとBとが反応して分子間で結合しており、常温において架橋が形成されているエラストマー（本発明の第六の態様では、反応部位AとBとが同一であるので、ニトロソ基を有するエラストマーであって、ニトロソ基同士が反応して分子間で結合しており、常温において架橋が形成されているエラストマー）。

②反応部位AとBとのいずれか一方を有するエラストマー分子と、他方を有する化合物とを有するエラストマーであって、反応部位AとBとが反応してエラストマー分子と化合物との間で結合しており、常温において架橋が形成されているエラストマー（本発明の第六の態様では、反応部位AとBとが同一であるので、ニトロソ基を有するエラストマー分子と、ニトロソ基を有する化合物とを有するエラストマーであって、ニトロソ基同士が反応してエラストマー分子と化合物との間で結合しており、常温において架橋が形成されているエラストマー）。

【0020】なお、本発明の熱可逆架橋性エラストマーは、常温では架橋構造をとるため、①の態様においては、各エラストマー分子が分子間で結合した状態で存在し、②の態様においては、エラストマー分子と化合物が結合した状態で存在するが、一定の温度以上では架橋構造が解離するため、①の態様においては、各エラストマー分子が分離した状態で存在し、②の態様においては、エラストマー分子と化合物が分離した状態で存在する。

【0021】①の態様においては、エラストマー1分子中に反応部位AとBとの両方を有していてもよく、1分子中に反応部位Aのみ有するエラストマーと1分子中に反応部位Bのみ有するエラストマーとが混合されていてもよい。中でも、エラストマー1分子中に反応部位AとBとの両方を有しているのが好ましい。また、エラストマー1分子中に反応部位AとBとの両方を有するエラストマーと、1分子中に反応部位Aのみ有するエラストマーおよび1分子中に反応部位Bのみ有するエラストマーの少なくとも一方とが混合されていてもよい。

【0022】②の態様においては、エラストマー分子が有する反応部位は、反応部位Aであっても反応部位Bであってもよい。エラストマー分子が反応部位Aを有する場合には、化合物が反応部位Bを有し、エラストマー分子が反応部位Bを有する場合には、化合物が反応部位Aを有する。

【0023】本発明の第一の態様においては、反応部位AとBは、酸無水物基と水酸基である。酸無水物基は、

脂肪族、芳香族系のカルボン酸の酸無水物基をさし、環状酸無水物基および非環状無水物基のいずれも用いることができるが、特に環状酸無水物基が好適に用いられる。環状酸無水物基は、例えば、無水マレイン酸基、無水フタル酸基、無水コハク酸基、無水グルタル酸基が挙げられ、非環状酸無水物基は、例えば、無水酢酸基、無水プロピオン酸基、無水安息香酸基が挙げられる。中でも、無水マレイン酸が付加した無水コハク酸基が好ましい。本発明の第二の態様においては、反応部位AとBは、カルボキシル基とビニルエーテル基である。本発明の第三の態様においては、反応部位AとBは、ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基である。ハロゲン化アルキル基は、例えば、アルキルブロミド、アルキルクロリド、フェニルブロミド、フェニルクロリド、ベンジルブロミド、ベンジルクロリドが挙げられる。中でも、ベンジルブロミドが好ましい。第三級アミノ基は、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基が挙げられる。中でも、ジメチルアミノ基が好ましい。ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基との組み合わせは、特に限定されないが、ベンジルブロミドとジメチルアミノ基との組み合わせが好ましい。本発明の第四の態様においては、反応部位AとBは、フェノール性水酸基とイソシアネート基である。本発明の第五の態様においては、反応部位AとBは、アズラクトン基とフェノール性水酸基である。本発明の第六の態様においては、反応部位AとBは、同一であり、ニトロソ基である。

【0024】①の態様の熱可逆架橋性エラストマーは、原料となるエラストマーを反応部位AとBとがすでに反応している状態で変性することにより、または、反応部位AとBとがすでに反応している状態で直接重合することにより、直接得られる場合もあるし、原料となるエラストマーを反応部位AとBとの両方を有するよう変性することにより得られたエラストマーや、反応部位AとBとの両方を有するように重合されたエラストマーに、加熱、冷却等の作用を加えて得られる場合もある。②の態様の熱可逆架橋性エラストマーにおいて、化合物と架橋を形成するエラストマーは、反応部位AとBとのいずれか一方を有するよう原料となるエラストマーを変性することにより、または、反応部位AとBとのいずれか一方を有するよう原料となるエラストマーを重合することにより得られる。また、反応部位AとBとが反応した状態で重合あるいは変性することにより得られる。

【0025】これらの場合において、変性を受けるエラストマーとしては、特に限定はなく一般的なエラストマーを用いることができる。このようなエラストマーとして、通常のエラストマー（液状エラストマーを含む）、熱可塑性エラストマー、熱硬化性エラストマーが含まれる。具体的には、通常のエラストマーとしては、例えば、イソpreneゴム（IR）、ブタジエンゴム、1, 2-ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエ

ンゴム（SBR）、クロロpreneゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴムが挙げられる。熱可塑性エラストマーとしては、例えば、ポリスチレン系（例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー（SBS）、スチレン-イソprene-スチレンブロックコポリマー（SIS）、スチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマーの水素添加物（SEBS））、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリ塩化ビニル系の熱可塑性エラストマーが挙げられる。熱硬化性エラストマーとしては、例えば、ウレタン系、シリコーン系の熱硬化性エラストマーが挙げられる。

【0026】①の態様の反応部位AとBとの両方を有するエラストマーの製造方法は、特に限定されず、反応部位AとBとを反応した状態で同時に、または別々にエラストマーに導入する方法により製造される。以下、反応部位Aをエラストマーに導入する方法および反応部位Bをエラストマーに導入する方法について、具体的に説明する。なお、②の態様の反応部位AとBとのいずれか一方を有するエラストマーの製造方法は、特に限定されず、下記の反応部位Aをエラストマーに導入する方法および反応部位Bをエラストマーに導入する方法、または反応部位AとBとが反応した状態でエラストマーに導入する方法のいずれかを用いて製造される。

【0027】本発明の第一の態様のエラストマーに用いられる酸無水物基をエラストマーに導入する方法および水酸基をエラストマーに導入する方法について説明する。酸無水物基をエラストマーに導入する方法は、例えば、無水マレイン酸等のオレフィン含有酸無水物モノマーを共重合する方法や、変性を受けるエラストマーに酸無水物骨格含有化合物を反応させる方法、具体的には、ジエン系ゴムに無水マレイン酸をエン反応させる方法が挙げられる。水酸基をエラストマーに導入する方法は、例えば、酢酸ビニル等のモノマーを共重合した後、加水分解を行う方法や、変性を受けるエラストマーに水酸基含有化合物を反応させる方法、具体的には、ジエン系ゴムにメルカプトエタノール等の水酸基含有メルカプト化合物を反応させる方法が挙げられる。反応部位AとBとを反応した状態でエラストマーに導入する方法としては、例えば、酸無水物骨格と水酸基が反応したハーフエステル骨格を有する化合物を高分子反応により導入する方法または共重合する方法が挙げられる。

【0028】本発明の第二の態様のエラストマーに用いられるカルボキシル基をエラストマーに導入する方法およびビニルエーテル基をエラストマーに導入する方法について説明する。カルボキシル基をエラストマーに導入する方法は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有モノマーを共重合する方法や、変性を

受けるエラストマーにカルボキシル基含有化合物を反応させる方法、具体的には、ジエン系ゴムにチオグリコール酸等のカルボン酸含有メルカプト化合物を反応させる方法が挙げられる。ビニルエーテル基をエラストマーに導入する方法は、例えば、ジビニルエーテル等のビニルエーテル基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるエラストマーにビニルエーテル基含有化合物を反応させる方法、具体的には、ジエン系ゴムにメルカプトエチルビニルエーテル等のビニルエーテル含有メルカプト化合物を反応させる方法が挙げられる。反応部位AとBとを反応した状態でエラストマーに導入する方法としては、例えば、カルボキシル基とビニルエーテル基が反応したヘミアセタールエステル骨格を有する化合物を高分子反応により導入する方法または共重合する方法が挙げられる。

【0029】本発明の第三の態様のエラストマーに用いられるハロゲン化アルキル基をエラストマーに導入する方法および第三級アミノ基をエラストマーに導入する方法について説明する。ハロゲン化アルキル基をエラストマーに導入する方法は、例えば、プロモメチルスチレン、クロロメチルスチレン等のハロゲン化アルキル基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるエラストマーにメルカプトプロモトルエン、メルカプトクロトルエン等のハロゲン化アルキル基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。第三級アミノ基をエラストマーに導入する方法は、例えば、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン等の第三級アミノ基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるエラストマーにジメチルアミノチオフェノール、ジエチルアミノチオフェノール等の第三級アミノ基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。反応部位AとBとを反応した状態でエラストマーに導入する方法としては、例えば、ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基が反応したアイオネン骨格を有する化合物を高分子反応により導入する方法または共重合する方法が挙げられる。

【0030】本発明の第四の態様のエラストマーに用いられるフェノール性水酸基をエラストマーに導入する方法およびイソシアネート基をエラストマーに導入する方法について説明する。フェノール性水酸基をエラストマーに導入する方法は、例えば、ヒドロキシスチレン等のフェノール性水酸基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるエラストマーにメルカプトフェノール等のフェノール性水酸基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。イソシアネート基をエラストマーに導入する方法は、例えば、イソシアネートスチレン、イソシアネートアクリレート等のイソシアネート基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるエラストマーにフェノールキヤップドイソシアネートチオフェノール等の保護されたイソシアネート基を含有する化合物を反応させた後、保護基を除去する方法が挙げられる。反応部位Aと

Bとを反応した状態でエラストマーに導入する方法としては、例えば、イソシアネート基とフェノール性水酸基が反応したウレタン骨格を有する化合物を高分子反応により導入する方法または共重合する方法が挙げられる。

【0031】本発明の第五の態様のエラストマーに用いられるアズラクトン基をエラストマーに導入する方法およびフェノール性水酸基をエラストマーに導入する方法について説明する。アズラクトン基をエラストマーに導入する方法は、例えば、アズラクトンスチレン、アズラクトンアクリレート等のアズラクトン基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるエラストマーにアズラクトンチオフェノール等のアズラクトン基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。フェノール性水酸基をエラストマーに導入する方法は、本発明の第四の態様のエラストマーに用いられる方法と同様の方法が挙げられる。反応部位AとBとを反応した状態でエラストマーに導入する方法としては、例えば、アズラクトン基とフェノール性水酸基が反応した骨格を有する化合物を高分子反応により導入する方法または共重合する方法が挙げられる。

【0032】本発明の第六の態様のエラストマーに用いられるニトロソ基をエラストマーに導入する方法について説明する。ニトロソ基をエラストマーに導入する方法は、例えば、ニトロソスチレン、ニトロソアクリレート等のニトロソ基含有モノマーを共重合する方法や、変性を受けるエラストマーにニトロソチオフェノール、塩化ニトロシル等のニトロソ基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。ニトロソ基が反応した状態でエラストマーに導入する方法としては、例えば、ニトロソ基が二量化した骨格を有する化合物を高分子反応により導入する方法または共重合する方法が挙げられる。

【0033】②の態様に用いられる化合物は、反応部位AまたはBを分子内に2個以上有するものであるのが好ましいが、反応部位AまたはBを分子内に1個有するものが混合されていてもよい。

【0034】②の態様に用いられる化合物は、本発明の第一の態様においては、酸無水物基を有する化合物または水酸基を有する化合物である。酸無水物基を有する化合物としては、例えば、ビス無水フタル酸化合物、ビス無水コハク酸化合物、ビス無水グルタル酸化合物、ビス無水マレイン酸化合物が挙げられる。水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類；1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット等のアルコール化合物が挙げられる。中でも、1, 6-ヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールが好ましい。

【0035】②の態様に用いられる化合物は、本発明の

第二の態様においては、カルボキシル基を有する化合物またはビニルエーテル基を有する化合物である。カルボキシル基を有する化合物としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸が挙げられる。ビニルエーテル基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、2, 2-ビス〔p-(2-ビニロキシエトキシ)フェニル〕プロパンが挙げられる。中でも、エチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテルが好ましい。

【0036】②の態様に用いられる化合物は、本発明の第三の態様においては、ハロゲン化アルキル基を有する化合物または第三級アミノ基を有する化合物である。ハロゲン化アルキル基を有する化合物としては、例えば、 α , α' -ジプロモキシレン、 α , α' -ジクロロキシレン、ビスプロモメチルピフェニル、ビスクロロメチルピフェニル、ビスプロモジフェニルメタン、ビスクロロジフェニルメタン、ビスプロモメチルベンゾフェノン、ビスクロロメチルベンゾフェノン、ビスプロモジフェニルプロパン、ビスクロロジフェニルプロパンが挙げられる。第三級アミノ基を有する化合物は、例えば、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキサレンジアミン、ビスジメチルアミノベンゼンが挙げられる。中でも、テトラメチルヘキサレンジアミンが好ましい。

【0037】②の態様に用いられる化合物は、本発明の第四の態様においては、フェノール性水酸基を有する化合物またはイソシアネート基を有する化合物である。フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシピフェニル、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂が挙げられる。イソシアネート基を有する化合物としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等のアリアル脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。

【0038】②の態様に用いられる化合物は、本発明の第五の態様においては、アズラクトン基を有する化合物またはフェノール性水酸基を有する化合物である。アズラクトン基を有する化合物としては、例えば、ビスアズラクトンブタン、ビスアズラクトンベンゼン、ビスアズラクトンヘキサンが挙げられる。フェノール性水酸基を有する化合物としては、上述した本発明の第四の態様において用いられるものと同様のものが挙げられる。

【0039】②の態様に用いられる化合物は、本発明の

第六の態様においては、ニトロソ基を有する化合物である。ニトロソ基を有する化合物としては、例えば、ジニトロソプロパン、ジニトロソヘキサン、ジニトロソベンゼン、ジニトロソトルエンが挙げられる。

【0040】②の態様における反応部位AとBとのいずれか一方を有するエラストマーと他方を有する化合物との組み合わせは、特に限定されないが、本発明の第一の態様においては、エラストマーが無水マレイン酸基含有ジエン系ゴムであり、化合物が1, 6-ヘキサジオール等の脂肪族ジオールである組み合わせが好ましい。

【0041】本発明の第二の態様においては、エラストマーがカルボキシル基含有ジエン系ゴムであり、化合物がブタンジオールジビニルエーテル等のアルキルジオールのジビニルエーテルである組み合わせが好ましい。

【0042】本発明の第三の態様においては、エラストマーがハロゲン化アルキル含有ジエン系ゴムであり、化合物がテトラメチルヘキサレンジアミン等のアルキルジアミンである組み合わせが好ましい。

【0043】本発明の第四の態様においては、エラストマーがフェノール性水酸基含有ジエン系ゴムであり、化合物がジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートである組み合わせが好ましい。

【0044】本発明の第五の態様においては、エラストマーがフェノール性水酸基含有ジエン系ゴムであり、化合物がビスアズラクトンブタン等のアルキルビスアズラクトンであるのが好ましい。

【0045】本発明の第六の態様においては、エラストマーがニトロソ基含有ジエン系ゴム単独であるのが好ましい。

【0046】①の態様において、エラストマー中の架橋部位の量、即ち、エラストマー分子中の反応部位AとBとの反応により生じた結合部分の量は、エラストマーのモノマーユニットに対して0.1mol%以上であるのが好ましい。上記範囲で、本発明の熱可逆架橋性エラストマーの強度等が優れたものとなる。

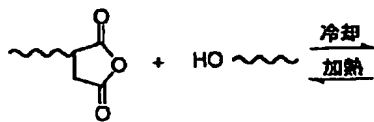
【0047】②の態様において、エラストマー中の架橋部位の量、即ち、エラストマー分子中の反応部位AとBとのいずれか一方と、化合物中の他方との反応により生じた結合部分の量は、エラストマーのモノマーユニットに対して0.1mol%以上であるのが好ましい。上記範囲で、本発明の熱可逆架橋性エラストマーの強度等が優れたものとなる。

【0048】②の態様において、反応部位AとBとのいずれか一方を有するエラストマーと他方を有する化合物との比率は、エラストマー分子中の反応部位1当量に対し、化合物中の反応部位が0.1~5当量とするのが好ましく、0.5~1.5当量とするのがより好ましい。上記範囲で、架橋に関与する反応部位が多くなり、架橋効率が高くなる。

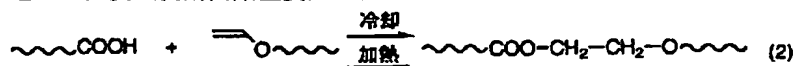
【0049】本発明の熱可逆架橋性エラストマーの製造

方法は、特に限定されないが、例えば、溶液混合法、ドライ混合法を用いることができる。溶液混合法は、可溶溶媒中で架橋反応を行わせた後、溶媒留去して製造する方法である。ドライ混合法は、溶媒を使わずにニーダー等で混合、架橋反応を行わせる方法である。本発明の第一から第六の態様の各熱可逆架橋性エラストマーの製造には、溶液混合法、ドライ混合法のいずれの方法を用いることもでき、全ての場合において、反応温度は50℃以上である。

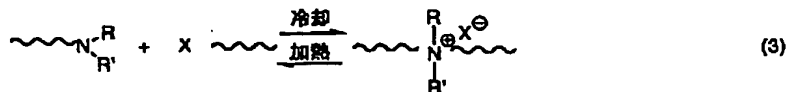
【0050】本発明の第一から第六の態様において、熱可逆架橋性エラストマーが①の態様である場合には、その製造には、反応部位AとBとの両方を有するエラストマーの1種または2種以上を用いることができる。また、発明の第一から第六の態様において、熱可逆架橋性エラストマーが②の態様である場合には、その製造には、反応部位AとBとのいずれか一方を有するエラストマーの1種または2種以上を用いることができ、他方を



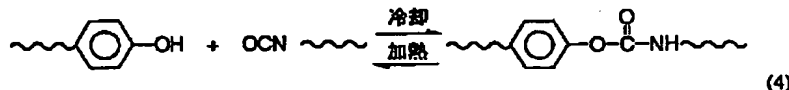
【0054】本発明の第二の態様においては、カルボキシル基とビニルエーテル基とがヘミアセタールエステルを形成して架橋となっている。この架橋の崩壊（脱架橋）と再生（再架橋）は、下記式（2）で例示される。脱架橋および再架橋が起こる温度（流動開始温度）は、



【0056】本発明の第三の態様においては、ハロゲン化アルキル基と第三級アミンとがアイオネンを形成して架橋となっている。この架橋の崩壊（脱架橋）と再生（再架橋）は、下記式（3）で例示される。脱架橋および再架橋が起こる温度（流動開始温度）は、架橋密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。



【0058】本発明の第四の態様においては、フェノール性水酸基とイソシアネート基とがウレタンを形成して架橋となっている。この架橋の崩壊（脱架橋）と再生（再架橋）は、下記式（4）で例示される。脱架橋および再架橋が起こる温度（流動開始温度）は、架橋密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。



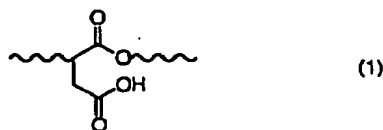
【0060】本発明の第五の態様においては、アズラクトン基とフェノール性水酸基とが結合を形成して架橋となっている。この架橋の崩壊（脱架橋）と再生（再架橋）は、下記式（5）で例示される。脱架橋および再架橋が起こる温度（流動開始温度）は、架橋密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。

有する化合物の1種または2種以上を用いることができる。

【0051】本発明の熱可逆架橋性エラストマーは、反応部位AとBとが反応してエラストマー分子間またはエラストマー分子と化合物との間で結合しており、常温において架橋が形成されている。本発明の熱可逆架橋性エラストマーは、一定温度以上に加熱すると、上記結合が解離して架橋が崩壊する。

【0052】本発明の第一の態様においては、酸無水物基と水酸基とがエステルを形成して架橋となっている。この架橋の崩壊（脱架橋）と再生（再架橋）は、下記式（1）で例示される。脱架橋および再架橋が起こる温度（流動開始温度）は、架橋密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。

【0053】
【化1】



架橋密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。

【0055】
【化2】

び再架橋が起こる温度（流動開始温度）は、架橋密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。

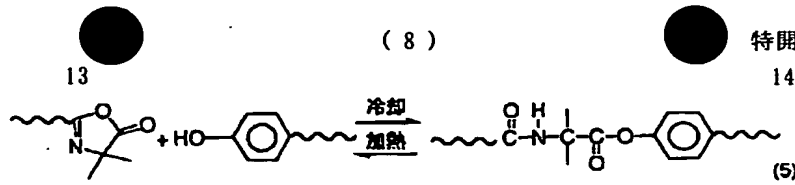
【0057】
【化3】

び再架橋が起こる温度（流動開始温度）は、架橋密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。

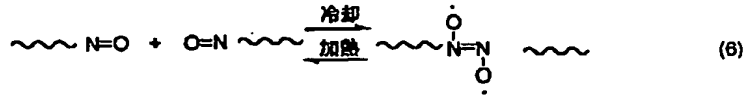
【0059】
【化4】

橋が起こる温度（流動開始温度）は、架橋密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。

【0061】
【化5】



【0062】本発明の第六の態様においては、2つのニトロソ基がニトロソ二量体を形成して架橋となっている。この架橋の崩壊（脱架橋）と再生（再架橋）は、下記式（6）で例示される。脱架橋および再架橋が起こる



【0064】本発明の熱可逆架橋性エラストマーは、常温においては架橋が形成されているためゴム弾性を示し、一定温度（加工温度、通常50℃以上）以上に加熱すると架橋が崩壊して、流動性を示し、耐熱老化性に優れ、長時間安定的に連続溶融成形することができ、成形後冷却過程において急速に架橋構造を形成する。再び加工温度以上に加熱すると架橋が完全に解離し、再び冷却すると架橋を形成する。本発明の熱可逆架橋性エラストマーは、この架橋構造の解離と形成の繰り返しを3回以上行うことができる。従って、本発明の熱可逆架橋性エラストマーは、ゴム弾性に優れ、加熱成形およびリサイクルが容易である。

【0065】次に、本発明の熱可逆架橋性エラストマー組成物について説明する。本発明の熱可逆架橋性エラストマー組成物は、上述した本発明の熱可逆架橋性エラストマーを含有する。含有する熱可逆架橋性エラストマーは、1種であってもよく、2種以上であってもよい。本発明の熱可逆架橋性エラストマー組成物は、各種安定剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤、充填剤等の添加剤を含有することができる。これらの添加剤は、熱可逆架橋性エラストマーの製造中に添加することもでき、製造後に添加することもできる。

【0066】また、本発明の熱可逆架橋性エラストマー組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、更に、本発明の熱可逆架橋性エラストマー以外のエラストマーを1種または2種以上含有することができる。これにより、本発明の熱可逆架橋性エラストマー組成物の強度特性等を調節することができる他、原料費の低廉等を図ることができる。本発明の熱可逆架橋性エラストマー以外のエラストマーは、未加硫のエラストマーであってもよく、加硫後のエラストマーであってもよい。例えば、上述した本発明の熱可逆架橋性エラストマーの原料となるエラストマーが挙げられる。中でも、熱可逆架橋性エラストマー以外のエラストマーが加硫後のものである場合には、熱可塑性エラストマーが好ましい。特に、本発明の熱可逆架橋性エラストマー組成物のゴム弾性、加工容易性、リサイクル性等を考慮すると、エラストマーと熱可塑性樹脂をその樹脂の軟化点以上の温度で混練しながら行う架橋、いわゆる動的架橋により得られ、少なくとも一部が連続相となり樹脂相に少なくとも一部が不連続

温度（流動開始温度）は、架橋密度等にもよるが、通常、100～200℃程度である。

【0063】

【化6】

相となる加硫ゴム相が微細に分散した状態となっている熱可塑性エラストマー組成物が好ましい。

【0067】本発明の熱可逆架橋性エラストマー組成物における熱可逆架橋性エラストマーの含有量は、組成物全体の10重量%以上であるのが好ましく、50重量%以上であるのがより好ましい。上記範囲で、本発明の熱可逆架橋性エラストマー組成物のゴム弾性、加工容易性、リサイクル性が十分となる。

【0068】本発明の熱可逆架橋性エラストマー組成物の用途は、特に限定されず、種々の用途に用いられる。例えば、ゴム弾性を持つことから、種々の加硫ゴム用途に利用することができる。具体的には、自動車用タイヤ等のタイヤ；コンベヤベルト、Vベルト等のベルト；高圧ホース、自動車ホース等のホース；遮水シート、免震ゴム支承、ゴム継手、シールパッキン、ラバーフェンス等の土木・建築用資材；ゴム製ブイ、防舷材等の海洋関連品；防音マット、空気バネ、制振ゴム等の防振ゴム；各種ローラー；駐車場ゴムシート等の各種シートが挙げられる。

【0069】

【実施例】以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

1. 各種熱可逆架橋性エラストマーの調製

（実施例1）酸無水物基と水酸基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマー（エステル形成ゴム）の調製

スチレンーブタジエンゴム（Nipol 1502、日本ゼオン社製、スチレン23%含有）300g（ブタジエンユニット4.3mol）をキシレン2.54Lに溶解し、無水マレイン酸105g（1.1mol）およびイルガノックス1520（日本チバガイギー社製）180g（0.43mol）を加え、140℃で20時間かくはんし、反応させた。反応溶液をアセトニトリルに沈殿させ、減圧乾燥することにより、無水マレイン酸基を導入したスチレンーブタジエンゴム（無水マレイン酸基含有SBR）を得た。得られた無水マレイン酸基含有SBRにおける導入された無水マレイン酸基の割合は、ブタジエンユニットに対し、3.0mol%であった。得られた無水マレイン酸基含有SBR（変性率3mol%）100gに、1,6-ヘキサジオール4.3gを

15

加えて、ニーダーにより120℃、60rpm、20分間の条件で、かくはん混合して、本発明の第一の態様の熱可逆架橋性エラストマー（エステル形成ゴム）を得た。

【0070】（実施例2）カルボキシル基とビニルエーテル基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマー（ヘミアセタールエステル形成ゴム）の調製
イソブレンゴム（Nipol IR-2200、日本ゼオン社製）260g（イソブレンユニット3.8mol）をキシレン2.54Lに溶解し、無水マレイン酸186g（1.9mol）およびイルガノックス1520162g（0.38mol）を加え、140℃で20時間かくはんし、反応させた。反応溶液をアセトニトリルに沈殿させ、減圧乾燥することにより無水マレイン酸基を導入したイソブレンゴム（無水マレイン酸基含有IR）を得た。得られた無水マレイン酸基含有IRにおける導入された無水マレイン酸基の割合は、イソブレンユニットに対し、3.0mol%であった。得られた無水マレイン酸基含有IRをピリジン触媒中、メタノールと反応させ、カルボキシル基を導入したイソブレンゴム（カルボキシル基含有IR）を得た。得られたカルボキシル基含有IR134.3g（69.1mmol）に1,4-ブタンジオールジビニルエーテル4.91g（69.1mmol）およびイルガノックス15202.77g（全体の2重量%）を加えて、ニーダーにより180℃、60rpm、10分間の条件で、かくはん混合して、本発明の第二の態様の熱可逆架橋性エラストマー（ヘミアセタールエステル形成ゴム）を得た。

【0071】（実施例3）ハロゲン化アルキル基と第三級アミノ基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマー（アイオネン形成ゴム）の調製
ハロゲン化アルキル含有ブチルゴム（Exxpro89-1、エクソン化学社製、臭素含有量1.2wt%）459g（68.94mmol）にテトラメチルヘキサジアミン5.94gを加え、ニーダーにより、120℃、60rpm、20分間の条件で、かくはん混合して、本発明の第三の態様の熱可逆架橋性エラストマー（アイオネン形成ゴム）を得た。

【0072】（実施例4）イソシアネート基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマー（ウレタン形成ゴム）の調製
イソブレンゴム（Nipol IR-2200）200gをキシレン2Lに溶解し、4-メルカプトフェノール126g（1.0mol）を加え、140℃で20時間かくはんし、反応させた。反応溶液をメタノールに沈殿させ、減圧乾燥することによりフェノール性水酸基を導入したイソブレンゴム（フェノール性水酸基含有IR）を得た。得られたフェノール性水酸基含有IRにおける導入されたフェノール性水酸基の割合は、イソブレンユニットに対し、3.0mol%であった。得られたフェ

16

ノール性水酸基含有IR100gにジフェニルメタンジイソシアネート5.43gを加え、ニーダーにより120℃、60rpm、20分間の条件で、かくはん混合して、本発明の第四の態様の熱可逆架橋性エラストマー（ウレタン形成ゴム）を得た。

【0073】（実施例5）アズラクトン基とフェノール性水酸基との反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマー（アズラクトン・フェノール付加ゴム）の調製

実施例4と同様の方法により、フェノール性水酸基含有IRを得た。得られたフェノール性水酸基含有IR100gにビスアズラクトンブタン6.08gを加え、ニーダーにより120℃、60rpm、20分間の条件で、かくはん混合して、本発明の第五の態様の熱可逆架橋性エラストマー（アズラクトン・フェノール付加ゴム）を得た。

【0074】（実施例6）ニトロソ基の二量化反応を架橋反応に利用した熱可逆架橋性エラストマー（ニトロソ二量体形成ゴム）の調製

イソブレンゴム（Nipol IR-2200）200gをクロロホルム2Lに溶解し、塩化ニトロシル65.5g（1.0mmol）を加え、0℃で20時間かくはんし、反応させた。反応溶液をメタノールに沈殿させ、減圧乾燥することによりニトロソ基を導入したイソブレンゴム（ニトロソ二量体形成ゴム）を得た。得られたニトロソ二量体形成ゴムにおける導入されたニトロソ基の割合は、イソブレンユニットに対し、4.0mol%であった。

【0075】2. 各種熱可逆架橋性エラストマーを用いた熱可逆架橋性エラストマー組成物等の調製

以下に示される原料をそれぞれ第1表に示される重量比で用いて、第1表に示される各実施例の熱可逆架橋性エラストマー組成物および各比較例のエラストマー組成物を得た。

（1）エラストマー

①上記で得られたエステル形成ゴム

②上記で得られたヘミアセタールエステル形成ゴム

③上記で得られたアイオネン形成ゴム

④上記で得られたウレタン形成ゴム

⑤上記で得られたアズラクトン・フェノール付加ゴム

⑥上記で得られたニトロソ二量体形成ゴム

⑦SBR（スチレン-ブタジエンゴム）：Nipol 1502

⑧IR（イソブレンゴム）：Nipol IR-2200

⑨ハロゲン化アルキル含有ブチルゴム：Exxpro89-1

（2）配合剤

カーボンブラック：ショウブラックN339 HAF-HS、昭和キャボット社製

亜鉛華：銀嶺亜鉛華R、東邦亜鉛社製

ステアリン酸：ピーズステアリン酸、日本油脂社製

硫黄：油処理硫黄、軽井沢精練所社製

加硫促進剤（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド）：サンセラーCM-PO、三新化学工業社製

【0076】3. 物性評価

上記で得られた各エラストマー組成物の物性を評価した。

（1）流動開始温度

高化式フローテスター（島津CFT-500）を用いて、10MPaの圧力下で加温することにより、長さ10mm、直径1mmのキャピラリーから流出を開始する温度を測定した。

【0077】（2）引張試験

JIS K6251の規定に準拠して、引張強さ（破断

強度、T。）および伸び（破断伸び、E。）の測定を行った。

【0078】結果を第1表に示す。本発明の熱可逆架橋性エラストマー組成物は、常温ではゴム弾性を示し、引張強さおよび伸びは、通常のエラストマー組成物と同程度の値を示すが、流動開始温度は149～175℃と高く、加工容易性およびリサイクル性に優れることが分かる（実施例1～13）。これに対して、未加硫のエラストマー組成物（実施例1、3および5）は、引張強さに劣り、耐熱性もない。また、加硫のエラストマー組成物（実施例2、4および6）は、引張強さおよび伸びに優れるものの、加熱により流動化するものではないので、リサイクルすることができない。

【0079】

【表1】

第1表（その1）

		比較例						実施例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
エラストマー組成物	SBR IR ADG化70キル含有70キルIA エステル形成ゴム ヘキサセターエステル形成ゴム アイオネン形成ゴム ウレタン形成ゴム アズラクトン・フェノール付加ゴム ニトロソ二量体形成ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	カーボンブラック 亜鉛華 ステアリン酸 硫黄 加硫促進剤		50 3 1 2.1 1		50 3 1 2.1 1		50 3 1 2.1 1		50		
特性	流動開始温度（℃）	74	—	70	—	80	—	165	173	170	161
	T ₀ （MPa）	1.3	25.0	1.1	26.8	1.5	8.9	16.5	18.2	18.2	6.9
	E ₀ （%）	647	380	780	557	650	950	410	395	495	980

【0080】

【表2】

第 1 表 (その2)

		実 施 例								
		5	6	7	8	9	10	11	12	13
エラストマー組成物	SBR				10	10	10	10	10	10
	IR				10	10	10	10	10	10
	アクリル化アミド含有アミド エステル形成ゴム アミドエステル形成ゴム アイオノン形成ゴム ウレタン形成ゴム アクリル・フェノール付加 ニトロソ二量体形成ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100
特 性	カーボンブラック 亜鉛華 ステアリン酸 硫黄 加硫促進剤									
	流動開始温度 (°C)	170	175	150	165	160	149	161	163	136
	T _g (MPa)	18.2	15.2	16.2	17.2	18	7.9	16.9	14.8	15.2
		495	695	595	435	455	880	485	665	615

【0081】

【発明の効果】本発明の熱可逆架橋性エラストマーおよびその組成物は、常温においては架橋が形成されているためゴム弾性を示し、一定温度以上に加熱すると架橋が

崩壊して、流動性を示し、成形後冷却過程において急速に架橋構造を形成する。この架橋構造の解離と形成は、繰り返し行うことができるので、加熱成形およびリサイクルが容易であり、有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA031 AC031 AC032 AC041
AC042 AC061 AC062 AC071
AC072 AC081 AC082 AC091
AC092 AC111 AC112 AC121
AC122 BB151 BB152 BB181
BB182 BB271 BB272 BD051
BD052 BG041 BG042 BP011
BP012 CF101 CF102 CF171
CF172 CH051 CH052 CK021
CK022 CL001 CL002 CP031
CP032 FD010 FD030 FD090
FD100 FD130 FD140 FD150
GL00 GM01 GN01